



#5

jc525 U.S. PTO
09/501408

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le **26 JAN. 2000**

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS Cédex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04
Télécopie : 01 42 93 59 30



26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

Confirmation d'un dépôt par télécopie ☐

Cet imprimé est à remplir à l'encre noire en lettres capitales

Réserve à l'INPI

DATE DE REMISE DES PIÈCES 11.2.99
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL 99 01766
DÉPARTEMENT DE DÉPÔT 99
DATE DE DÉPÔT 11 FEV. 1999

1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE
À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE

Manufacture Française des
Pneumatiques MICHELIN
Robert HIEBEL
Service SGD/LG/PI - LADOUX
63040 CLERMONT-FERRAND CEDEX 09

n° du pouvoir permanent PG 7112/7107
références du correspondant P10-1107
téléphone 04 73 23 76 59

2 DEMANDE Nature du titre de propriété industrielle

☒ brevet d'invention ☐ demande divisionnaire
☐ certificat d'utilité ☐ transformation d'une demande de brevet européen
☐ demande initiale ☐ brevet d'invention

Établissement du rapport de recherche

☐ différé ☒ immédiat

Le demandeur, personne physique, requiert le paiement échelonné de la redevance

☐ oui ☐ non

Titre de l'invention (200 caractères maximum)

AMELIORATION DE LA DUREE DE VIE DE PNEUMATIQUES A CARCASSE RADIALE
PAR UTILISATION DE COMPOSITIONS SPECIFIQUES COHESIVES ET FAIBLEMENT
HYSTERETIQUES.

3 DEMANDEUR (S)

n° SIREN

code APE-NAF

Nom et prénoms (souligner le nom patronymique) ou dénomination

- 1) Société de Technologie MICHELIN
2) MICHELIN RECHERCHE ET TECHNIQUE S.A.

Forme juridique

Société Anonyme
Société Anonyme

Nationalité (s) 1) Française 2) Suisse

Adresse (s) complète (s)

Pays

- 1) 23, rue Breschet - 63000 CLERMONT-FERRAND
2) Route Louis Braille 10 et 12 - 1763 GRANGES-PACCOT

France
Suisse

En cas d'insuffisance de place, poursuivre sur papier libre ☐

4 INVENTEUR (S) Les inventeurs sont les demandeurs

☐ oui ☒ non Si la réponse est non, fournir une désignation séparée

5 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES

☐ requise pour la 1ère fois ☐ requise antérieurement au dépôt ; joindre copie de la décision d'admission

6 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE

pays d'origine

numéro

date de dépôt

nature de la demande

7 DIVISIONS

antérieures à la présente demande n°

date

n°

date

8 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE

(nom et qualité du signataire)

Pour MFPM - Mandataire 422-5/S.020
Robert HIEBEL

SIGNATURE DU PRÉPOSÉ À LA RÉCEPTION SIGNATURE APRÈS ENREGISTREMENT DE LA DEMANDE À L'INPI

La présente invention concerne l'utilisation de compositions de caoutchouc destinées à la fabrication d'enveloppes de pneumatiques en tant que compositions élastomériques de remplissage interne, aussi appelés mélanges coussins, principalement dans la zone de l'épaule et la zone basse du pneumatique.

Les pneumatiques à carcasse radiale pour véhicules à moteur portant de lourdes charges à des vitesses plus ou moins élevées, en particulier ceux pour véhicules poids lourds, ont une ossature constituée de renforts ou de nappes de fils métalliques enrobés d'élastomères, à savoir en zone basse une ou plusieurs tringles, une armature de carcasse allant d'une tringle à l'autre et au sommet, une armature de sommet comportant deux ou plus nappes de sommet. Cette ossature est consolidée par des compositions élastomériques. Parmi les pneumatiques à carcasse radiale, ceux destinés à équiper les véhicules portant de lourdes charges à des vitesses plus ou moins élevées, en particulier ceux pour véhicules poids lourds, sont conçus pour pouvoir être rechapés plusieurs fois lorsque la bande de roulement au contact du sol est usée, ce qui implique de disposer de carcasses rechapables n'ayant pas subi de dommages importants après usure d'une ou plusieurs bandes de roulement.

Cependant, il arrive que la durée de vie du pneumatique soit écourtée par l'apparition d'un dommage dans un profilé de gomme de remplissage interne, par exemple une cassure, qui peut ensuite se propager jusqu'à la surface interne ou externe du pneumatique entraînant la mise au rebut de l'enveloppe. Comme exemple de dommage, on peut citer au niveau de l'épaule du pneumatique une cassure dans le profilé de gomme de forme triangulaire séparant l'armature de carcasse de la nappe de sommet radialement intérieure, cassure résultant d'une sollicitation à déformation imposée telle qu'un choc contre un trottoir ou un choc contre une bordure de rond-point disposé dans un carrefour. En effet, certains ronds-points sont trop exigus pour qu'un ensemble routier avec remorque puisse circuler sans escalader la bordure dont le profil est souvent agressif.

Il est souhaitable que la cohésion des mélanges de gomme de remplissage interne soit la plus élevée possible pour éviter ou réduire ces amorces de dommage.

Il est connu de l'homme de l'art que les compositions élastomériques de remplissage interne subissent des déformations à chaque tour de roue, déformations qui engendrent un échauffement élevé néfaste à la durée de vie desdites compositions. En effet, aux températures de fonctionnement souvent supérieures à 100 °C, les propriétés mécaniques et le renforcement se dégradent avec le temps par vieillissement thermochimique et/ou thermo-oxydant, avec comme conséquence une moindre résistance aux agressions mécaniques.

Il est donc souhaitable pour éliminer ou tout au moins minimiser au maximum les risques de cassure des mélanges élastomériques de remplissage interne, c'est-à-dire dépourvus de renforts, que ces mélanges possèdent à la température de fonctionnement du pneumatique une cohésion mécanique élevée mais des caractéristiques de pertes par hystérèse les plus faibles possibles.

L'homme de l'art confronté au problème du compromis échauffement minimum-cohésion élevée à haute température a proposé de nombreuses solutions. Il a ainsi été proposé d'utiliser des compositions élastomériques de remplissage interne, c'est-à-dire des mélanges coussins, relativement peu hystérétiques sous forme de :

- (i) compositions à base de caoutchouc naturel pur ou en coupage avec du polybutadiène, la charge renforçante étant un noir de carbone avec une surface spécifique de préférence inférieure à 110 m²/g et utilisé à un taux de 30 à 35 pce (parties en poids pour cent parties d'élastomère),

- (ii) compositions à base de caoutchouc naturel pur ou en coupage avec du polybutadiène renforcé avec un coupage de noir de carbone et de silice, les taux de noir de carbone usuels étant de 30 à 35 pce et ceux de la silice de 10 à 15 pce,
- (iii) compositions à base de caoutchouc diénique et de polybutadiène 1,2-syndiotactique comme décrit dans la demande de brevet JP-A-94/092108,
- (iv) compositions à base de caoutchouc naturel, éventuellement en coupage avec un autre élastomère diénique, comprenant du noir de carbone et des fibres de polymère thermoplastique comme décrit dans la demande de brevet JP-A-95/330960.

La demanderesse a découvert qu'il est possible d'obtenir un compromis échauffement-cohésion amélioré et une excellente résistance aux sollicitations mécaniques avec déformations imposées élevées par l'utilisation d'une composition élastomérique de remplissage interne :

- (i) à base de caoutchouc naturel pur ou en coupage avec au moins un autre élastomère diénique,
- (ii) renforcée avec :
 - soit une charge de noir de carbone utilisée à un taux compris entre 15 pce et 28 pce, et préférentiellement entre 20 et 25 pce,

- soit une charge claire choisie parmi les silices de précipitation ou pyrogénées comportant des fonctions SiOH en surface, les alumines de précipitation comportant des fonctions AlOH en surface, un silicoaluminate naturel ou de précipitation comportant en surface à la fois des groupements SiOH et AlOH, ladite charge claire étant utilisée à un taux allant de 15 pce à 40 pce et préférentiellement de 20 à 35 pce,
- soit avec un coupage de noir de carbone et de charge claire comme précédemment décrite, tel que le taux global de charge soit \geq à 15 pce et \leq à 50 pce et que le taux de charge claire en pce soit supérieur ou égal à celui du noir de carbone en pce moins 5 pce.

Dans le cas d'utilisation de charge claire, il est nécessaire d'utiliser un agent de couplage et/ou de recouvrement choisi parmi les agents connus de l'homme de l'art. Comme exemples d'agents de couplage préférentiel, on peut citer les alcoxysilanes sulfurés du type polysulfure de bis-(3-trialcoxysilylpropyle), et parmi ceux-ci notamment le tétrasulfure de bis-(3-triéthoxysilylpropyle) commercialisé par la Société DEGUSSA sous les dénominations Si69 pour le produit liquide pur et X50S pour le produit solide (coupage 50/50 en poids avec du noir N330). Comme exemples d'agents de recouvrement, on peut citer un alcool gras, un alkyl alcoxysilane tel qu'un hexadecyltriméthoxysilane ou un triéthoxysilane respectivement commercialisés par la Société DEGUSSA sous les dénominations Si116 et Si216, la diphénylguanidine, un polyéthylène glycol, une huile silicone éventuellement modifiée par des fonctions OH ou alcoxy greffées au bout de chaîne ou sur la chaîne. L'agent de recouvrement et/ou de couplage est utilisé dans un rapport pondéral, par rapport à la charge claire, \geq à 1/100 et \leq à 20/100, et préférentiellement compris entre 2/100 et 15/100.

Les compositions élastomériques de remplissage interne ou mélanges coussins conformes à l'invention sont par exemple des profilés de forme triangulaire séparant l'armature de carcasse de la nappe de sommet radialement interne, les profilés situés entre nappes d'armature de sommet sur la totalité de leur largeur et/ou les profilés séparant les extrémités des nappes de sommet constituant l'armature de sommet, les profilés situés axialement à l'extérieur du retournement de l'armature de carcasse, les profilés de renforcement des bourrelets du pneu disposés entre le retournement de l'armature de carcasse et le profilé de renforcement de bourrelet disposé radialement au-dessus de la tringle et adjacent à ladite tringle et/ou axialement à l'extérieur du retournement de l'armature de carcasse.

Parmi les élastomères diéniques pouvant être utilisés en coupage avec le caoutchouc naturel, on peut citer un polyisoprène de synthèse (PI), un polybutadiène (BR) de préférence à majorité d'enchaînements cis-1,4, un copolymère styrène-butadiène (SBR) solution ou émulsion de préférence à majorité d'enchaînements trans-1,4, un copolymère butadiène-isoprène (BIR) ou bien encore un terpolymère styrène-butadiène-isoprène (SBIR). Ces élastomères peuvent être des élastomères modifiés en cours de polymérisation ou après polymérisation au moyen d'agents de ramification comme un divinylbenzène ou d'agents d'étoilage tels que des carbonates, des halogénoétains, des halogénosiliciums ou bien encore au moyen d'agents de fonctionnalisation conduisant à un greffage sur la chaîne ou en bout de chaîne de fonctions oxygénées, carbonyle, carboxyle ou bien d'une fonction amine comme par exemple par action de la diméthyl ou de la diéthylamino-benzophénone. Dans le cas de coupage de caoutchouc naturel avec un ou plusieurs des élastomères diéniques, mentionnés ci-dessus, le caoutchouc naturel est utilisé de préférence à un taux majoritaire et plus préférentiellement à un taux supérieur à 70 pce.

Lorsque le noir de carbone est utilisé comme seule charge renforçante, les propriétés requises sont obtenues en utilisant un noir de carbone, ou un coupage de noirs de carbone, dont la finesse surface spécifique BET est comprise entre 30 et 160 m²/g de préférence entre 90 et 150 m²/g et dont la structure DBP est comprise entre 80 et 160 ml/100 g. De préférence, le taux de noir utilisé est compris dans la fourchette des valeurs 20 pce et 25 pce. La mesure de surface spécifique BET est effectuée selon la méthode de BRUNAUER, EMMET et TELLER décrite dans "The Journal of the American Chemical Society", vol. 60, page 309, février 1938, correspondant à la norme NFT 45007 de novembre 1987.

Lorsqu'une charge claire est utilisée comme seule charge renforçante, les propriétés d'hystérèse et de cohésion sont obtenues en utilisant une silice précipitée ou pyrogénée, ou bien une alumine précipitée ou bien encore un aluminosilicate de surface spécifique BET comprise entre 30 et 260 m²/g. A titre préférentiel, on utilise un taux de charge allant de 25 à 35 pce. Comme exemples non limitatifs de ce type de charge, on peut citer les silices KS404 de la Société Akzo, Ultrasil VN2 ou VN3 et BV3370GR de la Société Degussa, Zeopol 8745 de la Société Huber, Zeosil 175MP ou Zeosil 1165MP de la Société Rhodia, HI-SIL 2000 de la Société PPG, etc.

En cas de coupage de noir de carbone avec une charge claire, on utilise à titre préférentiel un taux de charge claire allant de 30 à 40 pce.

Comme autres exemples de charges renforçantes ayant la morphologie et les fonctions de surface SiOH et/ou AlOH des matières de type silice et/ou alumine précédemment décrites et pouvant être utilisées selon l'invention en remplacement partiel ou total de celles-ci, on peut citer les noirs de carbone

modifiés soit au cours de la synthèse par addition à l'huile d'alimentation du four d'un composé du silicium et/ou d'aluminium, soit après la synthèse en ajoutant à une suspension aqueuse de noir de carbone dans une solution de silicate et/ou d'aluminate de sodium, un acide de façon à recouvrir au moins partiellement la surface du noir de carbone de fonctions SiOH et/ou AlOH. Comme dans le cas des charges claires précédentes, la surface spécifique de la charge est comprise entre 30 et 260 m²/g et le taux global de charge matière de type silice et/ou alumine est supérieur ou égal à 15 pce, de préférence supérieur à 25 pce, et inférieur ou égal à 35 pce ; comme exemples non limitatifs de ce type de charges carbonées avec en surface des fonctions SiOH et/ou AlOH, on peut citer les charges type CSDP (Carbon Silica Dual Phase) ainsi que celles de la demande de brevet EP-A-0 799 854.

Comme autres charges pouvant être également utilisées pour obtenir les compositions diéniques de remplissage interne ayant les propriétés de renforcement et hystérèse conformes à l'invention, on peut utiliser des coupages d'un ou plusieurs noirs de carbone avec une ou plusieurs des autres charges déjà citées ayant en surface des fonctions SiOH et/ou AlOH, le taux global de charge étant compris entre 15 et 50 pce, de préférence compris entre 20 et 45 pce, et le taux de charge avec les fonctions de surface SiOH et/ou AlOH supérieur ou égal au taux de noir de carbone moins cinq.

Enfin, dans les buts d'améliorer la mise en oeuvre et/ou d'abaisser le coût des compositions conformes à l'invention sans que les caractéristiques d'hystérèse et de cohésion soient fondamentalement modifiées, la charge ou les coupages de charges renforçantes précédemment décrits peuvent être en partie remplacées par une charge moins renforçante comme un carbonate de calcium broyé ou précipité, un kaolin,... à la condition de remplacer x pce de charge renforçante par x + 5 parties de charge moins renforçante, x étant inférieur à 15 pce.

Les compositions conformes à l'invention peuvent réticuler sous l'action du soufre, des peroxydes ou de bismaléïmides avec ou sans soufre. Elles peuvent également contenir les autres constituants habituellement utilisés dans les mélanges de caoutchouc, comme des plastifiants, des pigments, des antioxydants, des accélérateurs de réticulation tels que les dérivés du benzothiazole, la diphénylguanidine.

Les compositions conformes à l'invention peuvent être préparées selon des procédés connus de travail thermomécanique des constituants en une ou plusieurs étapes. On peut par exemple les obtenir par un travail thermomécanique en une étape dans un mélangeur interne qui dure de 3 à 7 minutes avec une vitesse de rotation des palettes de 50 tours par minute ou en deux étapes dans un mélangeur interne qui durent respectivement 3 à 5 minutes et 2 à 4 minutes suivies d'une étape de finition effectuée à environ 80 °C pendant laquelle sont incorporés le soufre et les accélérateurs de vulcanisation dans le cas d'une composition réticulée au soufre.

L'invention est illustrée par les exemples qui suivent et qui ne sauraient constituer une limitation à la portée de l'invention.

Dans tous les exemples, sauf indication différente, les compositions sont données en parties en poids.

Dans ces exemples, qui peuvent être conformes ou non conformes à l'invention, les propriétés des compositions sont évaluées comme suit :

Viscosité Mooney

La viscosité Mooney ML (1+4) est mesurée selon la norme ASTM D-1646.

Rhéométrie

Les mesures de rhéométrie sont effectuées par mesure de couple sur un rhéomètre de Monsanto modèle 100S. Elles sont destinées à suivre le processus de vulcanisation en déterminant le temps T_0 en minutes qui correspond au retard de vulcanisation et le temps T_{99} en minutes qui correspond à 99 % du couple maximum mesuré.

Modules d'allongement

On mesure les modules d'allongement à 100 % (MA100) et à 300 % (MA300) selon la norme ISO37-1977.

Indice de cassage Scott

Ces indices sont mesurés à 23 °C ou 100 °C. On détermine la contrainte à la rupture (FR) en Mpa et l'allongement à la rupture (AR) en %.

Indice de déchirabilité

Ces indices sont mesurés à 100 °C. On détermine la force (FRD) en Mpa et l'allongement rupture (ARD) en % sur une éprouvette de dimensions 10 x 105 x 2,5 mm entaillée au centre de sa longueur sur une profondeur de 5 mm.

Pertes hystérétiques (PH)

Les pertes hystérétiques (PH), ou hystérèse, sont mesurées par rebond à 60 °C selon la norme ISO R17667 et sont exprimées en %.

Surface déchirée en cm² après choc d'un pneumatique contre un trottoir

Le pneumatique à tester est au préalable étuvé à 77 °C pendant 6 semaines dans une étuve ventilée de façon à simuler un vieillissement par roulage.

Un véhicule poids-lourd équipé du pneumatique à tester aborde un trottoir à très faible vitesse (20 km/h) sous un angle fixé inférieur à 20 degrés. Cinq passages sur le trottoir sont effectués, après quoi, le pneu est démonté puis décortiqué, la surface déchirée au droit des cinq impacts, mesurée et moyennée.

Dans tous les essais, les compositions conformes à l'invention sont utilisées sous forme de profilés triangulaires disposés entre l'armature de carcasse et la nappe de sommet radialement intérieure.

Exemple 1

Cet exemple a pour but de comparer entre elles des compositions à base de caoutchouc naturel renforcées avec du noir de carbone. Ces compositions sont données dans le tableau 1. Elles mettent en oeuvre, dans le cas de l'essai 1, une composition conforme à l'invention avec un faible taux de noir N115, dans le cas de l'essai 2, une composition conforme à l'invention avec un faible taux de noir N326. Les compositions mises en oeuvre dans les essais 3 et 4 sont des

compositions témoins représentatives de l'état de la technique connu. La composition de l'essai 3 possède un taux de 35 pce de noir N330 et celle de l'essai 4 comporte un taux de 50 pce de noir N347. Toutes ces compositions sont vulcanisables au soufre.

Les caractéristiques des constituants sont les suivantes :

- ◇ Caoutchouc naturel peptisé de Mooney ML (1+4) à 100 °C égal à 60
- ◇ Antioxydant : N-(1,3-diméthyl butyl) N'-phényl p-phénylène diamine
- ◇ Soufre soluble
- ◇ Agents accélérateurs de vulcanisation

Les compositions des essais 1 à 4 sont obtenues par mise en oeuvre de tous les ingrédients, sauf le soufre et les accélérateurs, par un travail thermomécanique en une étape dans un mélangeur interne qui dure environ 4 minutes avec une vitesse de rotation des palettes de 50 tours par minute jusqu'à atteindre une température de tombée de 170 °C suivie d'une étape de finition effectuée à 80 °C, pendant laquelle sont incorporés le soufre et les accélérateurs de vulcanisation.

Tableau 1

| Composition | Essai 1 Exemple | Essai 2 Exemple | Essai 3 Témoin | Essai 4 Témoin |
|--------------------|--------------------|--------------------|-------------------|-------------------|
| Caoutchouc naturel | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Noir N115 | 25 | - | - | - |
| Noir N326 | - | 25 | - | - |
| Noir N330 | - | - | 35 | - |
| Noir N347 | - | - | - | 50 |
| ZnO | 5 | 5 | 2,10 | 7 |
| Ac. Stéarique | 0,50 | 0,50 | 1,40 | 2 |
| Antioxydant | 1,50 | 1,50 | 0,70 | 1,50 |
| Soufre | 1,60 | 1,60 | 1,75 | 2,50 |
| Accélérateurs | 0,54 | 0,69 | 1,00 | 0,85 |

La vulcanisation est effectuée à 140 °C pendant un temps suffisant pour atteindre 99 % du couple maximum au rhéomètre.

On compare entre elles les propriétés de ces quatre compositions. Les résultats sont consignés dans le tableau 2.

On constate que pour les compositions 3 et 4 témoins, les surfaces déchirées au cours du test de choc contre le trottoir sont très largement supérieures à celles obtenues pour les compositions 1 et 2 conformes à l'invention. On constate également que l'allongement rupture à 100 °C dans le test de déchirabilité est bien plus élevé pour les compositions conformes à l'invention.

Tableau 2

| | Essai 1 N115 | Essai 2 N326 | Essai 3 N330 | Essai 4 N347 |
|--|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| MA100 | 1,0 | 1,0 | 1,7 | 3,2 |
| PH | 13 | 10,5 | 12 | 18 |
| Indice de cassage à 100 °C AR % | 780 | 740 | 630 | 490 |
| Indice de déchirabilité à 100 °C ARD % | 400 | 180 | 80 | 85 |
| Surface déchirée | 9 | 32 | 87 | 103 |

Exemple 2

Cet exemple a pour but de comparer des compositions de caoutchouc naturel renforcées avec de la silice à titre de charge majoritaire par rapport à des compositions témoins à base de noir de carbone majoritaire. Ces compositions sont données dans le tableau 3. Elles mettent en oeuvre, dans le cas de l'essai 5, une composition à base de silice majoritaire et de noir de carbone avec l'agent de recouvrement pour la silice Si116, dans le cas de l'essai 6, une composition à base de silice majoritaire et de noir de carbone avec en tant qu'agent de recouvrement de la silice du polydiméthylsiloxane de masse moléculaire voisine de 400 (PDMS), dans le cas de l'essai 7, une composition à base de noir de carbone majoritaire et de silice liée à l'élastomère avec l'agent de liaison X50S de Degussa, et dans le cas de l'essai 3 une composition à base de N330. Les essais 7 et 3 sont représentatifs de compositions connues servant de référence. Toutes ces compositions sont vulcanisables au soufre.

Tableau 3

| Composition | Essai 5 Exemple | Essai 6 Exemple | Essai 7 Témoin | Essai 3 Témoin |
|--------------------|--------------------|--------------------|-------------------|-------------------|
| Caoutchouc naturel | 100 | 100 | 100 | 100 |
| UVN3 | 35 | 35 | 15 | - |
| Noir N330 | 5 | 5 | - | 35 |
| Noir N347 | - | - | 40 | - |
| X50S | - | - | 3 | - |
| Si116 | 5,00 | - | - | - |
| PDMS | - | 2,00 | - | - |
| ZnO | 7,00 | 7,00 | 7,00 | 2,10 |
| Ac. Stéarique | 1,00 | 1,00 | 2,00 | 1,40 |
| Antioxydant | 1,50 | 1,50 | 1,50 | 0,70 |
| Soufre | 1,75 | 1,75 | 1,80 | 1,75 |
| Accélérateurs | 1,50 | 1,51 | 1,25 | 1,00 |

Les compositions et les vulcanisations des essais 5 à 7 et 3 sont obtenues dans les mêmes conditions que dans l'exemple 1.

On compare entre elles les propriétés de ces quatre compositions. Les résultats sont consignés dans le tableau 4.

Tableau 4

| Composition | Essai 5 Exemple | Essai 6 Exemple | Essai 7 Témoin | Essai 3 Témoin |
|--|--------------------|--------------------|-------------------|-------------------|
| Caoutchouc naturel | 100 | 100 | 100 | 100 |
| UVN3 | 35 | 35 | 15 | - |
| Noir N330 | 5 | 5 | - | 35 |
| Noir N347 | - | - | 40 | - |
| X50S | - | - | 3 | - |
| Si116 | 5,00 | - | - | - |
| PDMS | - | 2,00 | - | - |
| MA100 | 1,0 | 1,2 | 2,9 | 1,7 |
| PH | 13,5 | 15 | 18 | 12 |
| Indice de cassage à 100 °C AR % | 800 | 780 | 490 | 630 |
| Indice de déchirabilité à 100 °C ARD % | 510 | 500 | 230 | 80 |
| Surface déchirée | 8 | 13 | 83 | 87 |

On constate que pour les compositions 7 et 3 témoins, les surfaces déchirées au cours du test de choc contre un trottoir sont très largement supérieures à celles obtenues pour les compositions 5 et 6 conformes à l'invention. Comme dans l'exemple précédent, on constate que l'allongement rupture à 100 °C dans le test de déchirabilité est bien plus faible pour les compositions témoins.

Exemple 3

Cet exemple a pour but de comparer des compositions renforcées avec de la silice à titre de charge majoritaire en faisant varier la nature des agents de liaison et de recouvrement, le système de vulcanisation étant ajusté pour que les rigidités

modules d'élongation à 100 % soient assez proches pour tirer des conclusions fiables quant aux effets des paramètres étudiés. Les compositions conformes à l'invention sont données dans le tableau 5. Elles mettent en oeuvre, dans les cas des essais 8, 9 et 10 des compositions ayant comme unique charge de la silice au taux de 30 pce avec respectivement un agent de couplage X50S, un agent de recouvrement polyéthylène glycol de masse moléculaire moyenne 4000 et un autre agent de recouvrement polydiméthylsiloxane. Dans le cas des essais 11 à 15, la charge renforçante est constituée par un coupage de silice et de 5 pce de N330.

Tableau 5

| Composition | Essai 8 | Essai 9 | Essai 10 | Essai 11 | Essai 12 | Essai 13 | Essai 14 | Essai 15 |
|--------------------|------------|------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Caoutchouc naturel | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| UVN3 | 30 | 30 | 30 | 25 | 30 | 35 | 30 | 35 |
| N330 | - | - | - | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| ZnO | 7 | 7 | 7 | 7 | 7 | 7 | 7 | 7 |
| Ac. Stéarique | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Antioxydant | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 |
| X50S | 7 | - | - | - | - | - | - | - |
| PEG4000 | - | 4,3 | - | - | - | - | 4,3 | 5 |
| PDMS | - | - | 1,7 | 1,4 | 1,7 | 2,0 | - | - |
| Soufre | 1,75 | 1,75 | 1,75 | 1,75 | 1,75 | 1,75 | 1,75 | 1,75 |
| Accélérateurs | 1,51 | 2,00 | 1,51 | 1,51 | 1,51 | 1,51 | 2,00 | 2,00 |

Les compositions et la vulcanisation des essais 8 à 15 sont obtenues dans les mêmes conditions que dans l'exemple 1.

On compare entre elles les propriétés de ces huit compositions. Les résultats sont consignés dans le tableau 6.

Tableau 6

| Composition | Essai 8 | Essai 9 | Essai 10 | Essai 11 | Essai 12 | Essai 13 | Essai 14 | Essai 15 |
|--------------|------------|------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| MA100 | 1,27 | 1,16 | 0,93 | 0,96 | 1,00 | 0,98 | 1,25 | 1,37 |
| PH 60° | 9,4 | 9,6 | 11,7 | 11,4 | 12,7 | 15,6 | 11,3 | 13 |
| AR (100 °C) | 733 | 770 | 855 | 813 | 856 | 867 | 762 | 736 |
| ARD(100 °C) | 590 | 371 | 793 | 538 | 726 | 685 | 277 | 307 |
| FRD (100 °C) | 84 | 38 | 60 | 51 | 67 | 62 | 38 | 38 |

Pour les essais 8, 9 et 10, on constate qu'à taux de charge silice constant et conforme à l'invention, l'agent de couplage X50S fournit de façon étonnante des résultats de déchirabilité encadrés par ceux obtenus avec l'agent de recouvrement PEG4000 et l'agent de recouvrement PDMS.

Pour les essais 11, 12 et 13 en présence de l'agent de recouvrement PDMS, avec un taux de noir de 5 pce et un taux de silice croissant de 25 à 35 pce, les meilleurs résultats de déchirabilité sont obtenus pour le taux intermédiaire de silice de 30 pce.

En comparant les résultats des essais 10 et 12 d'une part et 9 et 14 d'autre part, on remarque que 5 pce de noir de carbone ajoutés à 30 pce de silice ne changent pas fondamentalement les résultats de déchirabilité en présence des agents de recouvrement PDMS ou PEG4000.

La comparaison des résultats des essais 14 et 15 montre que le passage de 30 à 35 pce de silice en présence de 5 pce de noir de carbone améliore légèrement les résultats quand on utilise l'agent de recouvrement PEG4000 alors que l'effet inverse est observé avec l'agent de recouvrement PDMS (essais 12 et 13).

En résumé, l'utilisation des compositions de l'invention soit avec la charge renforçante noir de carbone utilisée à un taux voisin de 25 pce, soit avec une charge blanche de type silice et/ou alumine utilisée seule ou à un taux majoritaire d'environ 35 pce indépendamment du fait que l'on emploie un agent de couplage ou de recouvrement, permet de montrer que, par rapport aux compositions connues à base de noir de carbone utilisé seul ou à titre de charge majoritaire, les effets d'agressions mécaniques du type déformations imposées sont moins pénalisants et permettent d'augmenter la durée de vie du pneumatique, d'autant plus que les compositions décrites sont faiblement hystérétiques, avec comme conséquences un plus faible échauffement interne du pneumatique au cours du roulage et une dégradation thermique et/ou thermo-oxydante diminuée de l'armature de carcasse. Ces bonnes propriétés sont également vérifiées avec un pneumatique dans lequel le profilé de remplissage interne est utilisé dans la zone basse du pneumatique entre le retournement de l'armature de carcasse et le profilé de renforcement de bourrelet disposé radialement au-dessus de chacune des tringles et adjacents auxdites tringles.

Bien entendu, l'invention n'est pas limitée aux exemples de réalisation précédemment décrits à partir desquels on peut envisager d'autres modes de réalisation.

REVENDICATIONS

- 1 - Utilisation en tant que mélanges élastomériques de remplissage internes de pneumatiques, de compositions à base de caoutchouc naturel et éventuellement d'au moins un autre élastomère diénique, le caoutchouc naturel en cas de coupage étant présent à un taux majoritaire par rapport au taux de l'autre ou des autres élastomères diéniques utilisés et d'une charge renforçante constituée :
 - (i) soit par du noir de carbone de surface spécifique BET comprise entre 30 et 160 m²/g, et de préférence entre 90 et 150 m²/g, employé à un taux égal ou supérieur à 15 pce et inférieur ou égal à 28 pce,
 - (ii) soit par une charge blanche de type silice et/ou alumine comportant des fonctions de surface SiOH et/ou AlOH choisie dans le groupe formé par les silices précipitées ou pyrogénées, les aluminés ou les aluminosilicates de surface spécifique BET comprise entre 30 et 260 m²/g, employée à un taux supérieur ou égal à 15 pce et inférieur ou égal à 40 pce,
 - (iii) soit par un coupage de noir de carbone décrit en (i) et une charge blanche décrite en (ii), dans lequel le taux global de charge est supérieur ou égal à 15 pce et inférieur ou égal à 50 pce et le taux en pce de charge blanche est supérieur ou égal au taux de noir de carbone en pce moins 5.
- 2 - Utilisation selon la revendication 1 de compositions comportant à titre préférentiel à titre de charge renforçante :

- (i) un taux de 20 à 25 pce de noir de carbone lorsque le noir constitue l'unique charge,
- (ii) un taux de 20 à 35 pce de charge blanche lorsque celle-ci constitue l'unique charge.

- 3 - Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 et 2 de compositions dans lesquelles l'autre ou les autres élastomères diéniques utilisés en coupage avec le caoutchouc naturel sont choisis parmi un polyisoprène de synthèse à majorité d'enchaînements cis-1,4, un polybutadiène à majorité d'enchaînements cis-1,4, un copolymère de butadiène et de styrène et de préférence à majorité d'enchaînements trans-1,4, un copolymère de butadiène et d'isoprène, un terpolymère de styrène, butadiène et isoprène, élastomère diénique pouvant être modifié au cours de la synthèse pour les élastomères synthétiques ou après la synthèse par greffage -en bout de chaîne ou sur la chaîne de groupements fonctionnels actifs avec les charges du type noir de carbone ou possédant des fonctions de surface SiOH ou AlOH- et/ou étoilage au moyen d'agents d'étoilage comme par exemple des carbonyles ou des halogénures de silicium ou étain.
- 4 - Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, sous forme de profilés situés dans la zone sommet du pneumatique entre l'armature de carcasse et les nappes de sommet et/ou entre les nappes de sommet soit sur la totalité de leur largeur ou entre les extrémités d'une ou plusieurs desdites nappes sommet et/ou dans le bourrelet du pneumatique entre le retournement de l'armature de bordure de nappe carcasse et le profilé de renforcement disposé au-dessus de la tringle et adjacent à ladite tringle et/ou axialement à l'extérieur du retournement de l'armature de carcasse.

- 5 - Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 de compositions ayant un rapport en poids d'agent de couplage et/ou de recouvrement sur charge blanche renforçante supérieur à 1/100 et inférieur à 20/100, préférentiellement compris entre 2/100 et 15/100.



2